

Attorney Docket : 033036M073

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Hironori Osuga
Serial No.: To Be Assigned Art Unit: To Be Assigned
Filed : Herewith Examiner: To Be Assigned
For : EPOXY RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR
: APPARATUS

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Commissioner For Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir :

The above-referenced patent application claims priority benefit from the foreign patent application listed below:

Application No. 2003-092804, filed in JAPAN on March 28, 2003.

In support of the claim for priority, attached are certified copies of the Japanese priority applications.

Respectfully submitted,
SMITH, GAMBRELL & RUSSELL, LLP



Michael A. Makuch, Reg. No. 32,263
1850 M Street, NW – Suite 800
Washington, DC 20036
Telephone : 202/263-4300
Facsimile : 202/263-4329

Date : March 25, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 0 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 9 2 8 0 4]

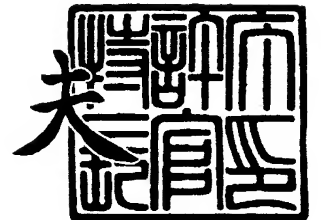
出 願 人 住 友 ベークライト株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 3 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 9 1 1 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 POE03315

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 63/00
H01L 23/29

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト
株式会社内

【氏名】 大須賀 浩規

【特許出願人】

【識別番号】 000002141

【住所又は居所】 東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

【氏名又は名称】 住友ベークライト株式会社

【代表者】 守谷 恒夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003539

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 球状アルミナ、(B) 比表面積 $120 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ である超微粉シリカ、(C) シリコン化合物、(D) エポキシ樹脂、(E) フェノール樹脂硬化剤及び (F) 硬化促進剤を必須成分とし、前記超微粉シリカの配合量が、全樹脂組成物中の $0.2 \sim 0.8$ 重量%であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 (C) シリコン化合物がポリオルガノシロキサンであり、該シリコン化合物の配合量が、全樹脂組成物中の $0.3 \sim 2.0$ 重量%である請求項 1 記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】 基板の片面に半導体素子が搭載され、この半導体素子が搭載された基板面側の実質的に片面のみが請求項 1 又は 2 記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物によって封止されてなることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の小型化、軽量化、高機能化の市場動向において、半導体の高集積化が年々進み、また半導体装置の表面実装化が促進されるなかで、新規にエリア実装型半導体装置が開発され、従来構造の半導体装置から移行し始めている。

エリア実装型半導体装置としては、ボールグリッドアレイ（以下、BGAという）、あるいは更に小型化を追求したチップサイズパッケージ（以下、CSPという）が代表的であるが、これらは従来のクワッドフラットパッケージ（以下、QFPという）、スモールアウトラインパッケージ（以下、SOPという）に



代表される表面実装型半導体装置では限界に近づいている多ピン化・高速化への要求に対応するために開発されたものである。

エリア実装型半導体装置の構造としては、ビスマレイミド・トリアジン（以下、BTという）樹脂／銅箔回路基板に代表される硬質回路基板あるいはポリイミド樹脂フィルム／銅箔回路基板に代表されるフレキシブル回路基板の片面上に半導体素子を搭載し、その素子搭載面、即ち基板の片面のみが樹脂組成物等で成形・封止されている。また基板の素子搭載面の反対面には半田ボールを2次元的に並列して形成し、半導体装置を実装する回路基板との接合を行う特徴を有している。更に素子を搭載する基板としては、上記有機回路基板以外にもリードフレーム等の金属基板を用いる構造も考案されている。

【0003】

これらエリア実装型半導体装置の構造は基板の素子搭載面のみを樹脂組成物で封止し、半田ボール形成面側は封止しないという片面封止の形態をとっている。ごく希に、リードフレーム等の金属基板等では、半田ボール形成面でも数十 μm 程度の封止樹脂層が存在することもあるが、素子搭載面では数百 μm から数mm程度の封止樹脂層が形成されるため、実質的に片面封止となっている。このため有機基板や金属基板と樹脂組成物の硬化物との間での熱膨張・熱収縮の不整合あるいは樹脂組成物の成形・硬化時の硬化収縮による影響により、これらの半導体装置では成形直後から反りが発生しやすい。

一方使用する半導体デバイスの発熱は増える一方であり、半導体デバイスが発生する熱を、半導体封止用エポキシ樹脂組成物を介在してパッケージ外部へ放散する必要性は最近急速に重要になってきた。従来エリア実装型半導体装置の構造においては、エリア実装可能なことから外部端子の多ピン化、パッケージの縮小化が容易の為に、大量の熱を発生する半導体デバイスの適用が進み、PKG外部への熱放散が大きく注目されている。特に半導体封止用エポキシ樹脂組成物から外部への熱放散を高める為に熱放散性の高い金属板等をパッケージに付着することで改良を行ってきたが、半導体封止用エポキシ樹脂組成物自身の熱放散性を高めない限り限界があり、その重要性が特に着目されている。

しかし、過去アルミナ等を利用した高熱伝導性エポキシ封止樹脂の開発はある



が（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照。）、エリア実装型半導体装置の構造への適用では、成形性、特にバリ特性が悪く基板上へのバリの漏れが問題となっている。また弾性率が高いことから、パッケージでの反りや温度サイクル性が劣るため、新しいエリア実装型半導体用高熱伝導性エポキシ封止樹脂の開発が急務であった。

【0004】

【特許文献 1】

特公平 7-47682 号公報（第 1～6 頁）

【特許文献 2】

特許第 2874089 号公報（第 1～8 頁）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、エリア実装型半導体装置において、その成形性作業性に優れ、特にバリ特性が良好であり、更に成形後や半田処理時の反りが小さく、耐温度サイクル性、耐半田クラック性、高熱伝導性に優れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び半導体装置を提供するところにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、球状アルミナと特定の超微粉シリカを所定比率使用し、かつシリコーン化合物を使用することにより成形性、低成形収縮性、耐温度サイクル性、かつ高熱伝導性に優れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物が得られることを見出したものであり、その構成は、（A）球状アルミナ、（B）比表面積 $120 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ である超微粉シリカ、（C）シリコーン化合物、（D）エポキシ樹脂、（E）フェノール樹脂硬化剤及び（F）硬化促進剤を必須成分とし、前記超微粉シリカの配合量が、全樹脂組成物中の $0.2 \sim 0.8$ 重量％であり、好ましくは前記シリコーン化合物がポリオルガノシロキサンであり、該シリコーン化合物の配合量が、全樹脂組成物中の $0.3 \sim 2.0$ 重量％であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いたエリア実装型半導体装置に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる球状アルミナは、球状であれば特に限定されるものではない。球状アルミナの形状としては、流動性改善のために限りなく真球状であることが好ましい。また、平均粒径は $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。下限値未満あるいは、上限値を超えると流動性が低下する恐れがある。本発明に用いる球状アルミナの配合量は、総樹脂組成物中で $85 \sim 92$ 重量%であることが好ましい。下限値未満では熱伝導性が低下し、更にエリア実装型半導体装置の成形品が反るので好ましくなく、上限値を超えると熱伝導性は向上するものの流動性が悪くなり好ましくない。また本発明に用いる球状アルミナは、必要に応じてカップリング剤やエポキシ樹脂あるいはフェノール樹脂で予め被覆して用いてもよく、被覆の方法としては、溶剤を用いて混合した後に溶媒を除去する方法や直接無機充填材に添加し、混合機を用いて混合する方法等がある。

【0008】

本発明に用いる超微粉シリカは、比表面積 $120 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、全樹脂組成物中の $0.2 \sim 0.8$ 重量%配合する必要がある。球状アルミナのみでは成形時におけるバリ特性が悪く、エリア実装型半導体装置の成形においては基板上へのバリの漏れが問題となるが、超微粉シリカを配合することにより、バリ特性を大幅に改善することができる。超微粉シリカの比表面積は、 $120 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、下限値未満ではバリが長くなりバリ特性が劣り、上限値を超えると増粘し流動性が悪くなる。また、超微粉シリカ的全樹脂組成物中の配合量は $0.2 \sim 0.8$ 重量%であり、下限値未満ではバリが長くなりバリ特性が劣り、上限値を超えると増粘し流動性が悪くなる。

【0009】

本発明で用いられるシリコン化合物は、シリコンゴム、シリコンオイル等が挙げられるが、特にシリコンオイルであるポリオルガノシロキサンが好適である。ポリオルガノシロキサンは、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンの骨格を有するポリシロキサンを指すが、一般的にエポキシ樹脂、フェノール樹脂との親和性を付与するために、メ

チル基、フェニル基の有機置換基の他に、C、O、N、S原子等を有する有機置換基をその主鎖もしくは側鎖に有することが好ましい。具体的にはアミノ基置換有機基、エポキシ基置換有機基、水酸基置換有機基、ビニル基置換有機基、メルカプト基置換有機基、カルボキシル基置換有機基、フェネチル基置換有機基、アクリル基置換有機基、アルコキシ基置換有機基、ポリエーテル基置換有機基、カプロラクトン基置換有機基、ウレイド基置換有機基、イソシアネート基置換有機基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。アルミナのような高熱伝導フィラーを使用すると組成物の弾性率が高くなり、成形後や半田処理時の反りが大きくなり、また耐温度サイクル性が悪くなる。本発明で用いられるポリオルガノシロキサンはエポキシ樹脂組成物の、低弾性化による半導体装置の反りを低減する作用をし、温度サイクル試験時に発生する応力の緩和に適しており、実装信頼性を向上できる。このポリオルガノシロキサンは全エポキシ樹脂組成物中に0.3～2.0重量%が好ましく、下限値未満だと低弾性化が小さく反りを低減する効果が小さくなり耐温度サイクル性も悪くなり、上限値を越えると流動性、硬化性が低下するため好ましくない。

【0010】

本発明で用いるエポキシ樹脂は、エポキシ基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造は特に限定するものではないが、例えば、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を含むエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。

【0011】

本発明で用いられるフェノール樹脂は、上記のエポキシ樹脂と硬化反応して架橋構造を形成することができる少なくとも2個以上のフェノール性水酸基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー全般であり、その分子量、分子構造を特に限定するものではないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、メタキシリレン・パラキシリレン変性フェノール樹脂等のフェノールアラルキル樹脂、ナフタレン骨格を含む樹

脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。

【0012】

本発明で用いられる硬化促進剤としては、前記エポキシ樹脂とフェノール樹脂との架橋反応の触媒となり得るものであればよく、一般に封止材料に使用するものを用いることができ、例えば、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7、トリブチルアミン等のアミン化合物、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスフォニウム・テトラフェニルボレート塩等の有機リン系化合物、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独でも混合して用いてもよい。

【0013】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(F)成分の他、必要に応じて酸化ビスマス水和物、マグネシウム-アルミニウム化合物等の無機イオン交換体、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、カーボンブラック、ベンガラ等の着色剤、天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸及びその金属塩類もしくはパラフィン等の離型剤、臭素化エポキシ樹脂、酸化アンチモン、燐酸エステル、フォスファゼン化合物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の難燃剤ならびに酸化防止剤等の各種添加剤を適宜配合しても差し支えない。

【0014】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、(A)～(F)成分、及びその他の添加剤等を、ミキサーを用いて常温混合し、ロール、ニーダー、押出機等の混練機で熔融混練し、冷却後粉碎して得られる。本発明の樹脂組成物を用いて、半導体素子等の電子部品を封止し、半導体装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形方法で硬化成形すればよい。

【0015】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実

施例によりなんら限定されるものではない。

実施例 1

オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂（軟化点 62℃、エポキシ当量 200）	5.3 重量%
フェノールノボラック樹脂（軟化点 90℃、水酸基当量 103）	2.7 重量%
球状アルミナ 1（平均粒径 13.7 μm ）	90.0 重量%
超微粉シリカ 1（比表面積 180 m^2/g ）	0.5 重量%
シリコーンゴム（平均粒径 5 μm ）	1.0 重量%
トリフェニルホスフィン	0.1 重量%
カーボンブラック	0.2 重量%
カルナバワックス	0.2 重量%

を常温においてミキサーで混合し、70～120℃で2本ロールにより混練し、冷却後粉碎して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を以下の方法で評価した。

【0016】

〔評価方法〕

- ・スパイラルフロー：EMMI-1-66に準じたスパイラルフロー測定用の金型を用い、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、硬化時間 2 分で測定した。単位は cm。100 cm 以上が良好と判定した。
- ・熱伝導率：トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、硬化時間 2 分で、直径 40 mm、厚さ 30 mm の成形品を成形し、175℃、8 時間で後硬化し、得られた成形品の熱伝導率を熱伝導率計（京都電子工業社製 QTM-500）で測定した。単位は W/mK。3 W/mK 以上が良好と判定した。
- ・パッケージ反り量：トランスファー成形機を用いて、金型温度 175℃、注入圧力 6.9 MPa、硬化時間 90 秒で、225 pBGA（基板は厚さ 0.36 mm、ビスマレイミド・トリアジン／ガラスクロス基板、パッケージサイズは 24×24 mm、厚さ 1.17 mm、シリコンチップはサイズ 9×9 mm、厚さ 0.

3.5 mm) を成形し、175℃、8時間で後硬化した。室温に冷却後パッケージのゲートから対角線方向に、表面粗さ計を用いて高さ方向の変位を測定し、変位差の最も大きい値を反り量とした。単位は μm 。反り量は100 μm 以下が良好と判定した。

・バリ長さ：パッケージ反り量の方法と同様に前記225 p BGAを成形し、約30 μm 厚のベント部から漏れる樹脂バリの長さを測定した。単位はmm。1 mm以下が良好と判定した。

・温度サイクル性：パッケージ反り量の方法と同様に前記225 p BGAを成形し、175℃、2時間で後硬化して各10個のサンプルを得た。各10個のサンプルを-65℃30分、150℃30分を1サイクルとし、1000サイクルまで温度サイクル試験を行い、500サイクル及び1000サイクル時に超音波探傷装置を用いて内部クラック及び各種界面剥離の有無を調べた。クラック及び剥離が観察された不良パッケージの個数がn個であるとき、 $n/10$ と表示する。

【0017】

実施例2～9、比較例1～6

表1、表2の組成に従って配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、同様に評価した。これらの評価結果を表1、表2に示す。なお、実施例1以外で用いた原材料を以下に示す。

球状アルミナ2 (平均粒径28.1 μm)

超微粉シリカ2 (比表面積240 m^2/g)

超微粉シリカ3 (比表面積100 m^2/g)

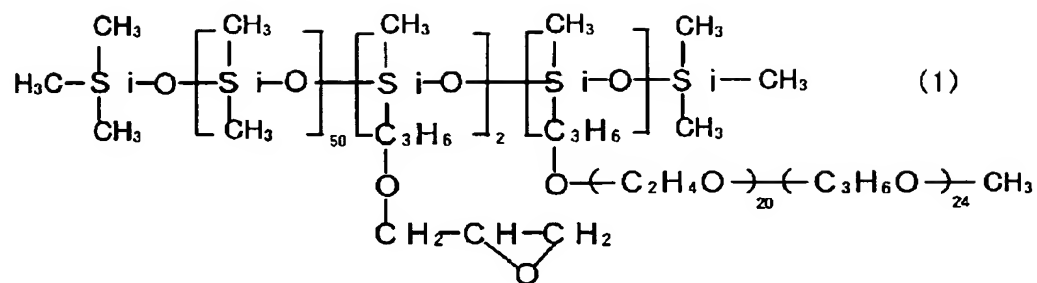
超微粉シリカ4 (比表面積340 m^2/g)

球状シリカ (平均粒径14.6 μm)

【0018】

式(1)で示されるポリオルガノシロキサン

【化 1】



【0019】

【表 1】

表 1

	実 施 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂	5.3	5.3	4.0	5.3	5.0	7.3	5.3	5.5	5.2
フェノールノボラック樹脂	2.7	2.7	2.0	2.7	2.5	3.7	2.7	2.7	2.6
球状アルミナ1	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	87.0		90.0	90.0
球状アルミナ2							90.0		
超微粉シリカ1 (比表面積180m ² /g)	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.3	0.7
超微粉シリカ2 (比表面積240m ² /g)				0.5					
シリコーンゴム	1.0					1.0			
式(1)で示されるポリオルガノシロキサン		1.0	3.0	1.0	1.5		1.0	1.0	1.0
トリフェニルフォスフィン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カーボンブラック	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルナバワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
スパイラルフロー (cm)	120	130	100	120	120	160	110	140	110
熱伝導率 (W/Mk)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.2	3.5	3.5	3.5
パッケージ反り量 (μm)	85	80	50	90	75	95	85	85	90
バリ長さ (mm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
温度サイクル性 500サイクル不良数	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
温度サイクル性 1000サイクル不良数	2/10	1/10	0/10	0/10	0/10	2/10	2/10	0/10	1/10

【0020】

【表2】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂	5.6	5.0	5.3	5.3	6.0	5.3
フェノールノボラック樹脂	2.8	2.5	2.7	2.7	3.0	2.7
球状アルミナ1	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	
球状シリカ						90.0
超微粉シリカ1 (比表面積180m ² /g)	0.1	1.0			0.5	0.5
超微粉シリカ3 (比表面積100m ² /g)			0.5			
超微粉シリカ4 (比表面積340m ² /g)				0.5		
式(1)で示されるポリオルガノシロキサン	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0
トリフェニルフォスフィン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
カーボンブラック	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
カルナバワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
スパイラルフロー (cm)	130	80	130	70	130	150
熱伝導率 (W/Mk)	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	0.9
パッケージ反り量 (μm)	80	85	80	90	120	65
バリ長さ (mm)	3	<1	2	<1	<1	<1
温度サイクル性 500サイクル不良数	0/10	0/10	0/10	0/10	3/10	0/10
温度サイクル性 1000サイクル不良数	0/10	1/10	1/10	0/10	10/10	0/10

【0021】

【発明の効果】

本発明に従うと、バリ特性、熱伝導性に優れるエポキシ樹脂組成物が得られ、これを用いたエリア実装型半導体装置は反りが小さく温度サイクル性に優れる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 バリ特性、熱伝導性に優れ、エリア実装型半導体装置での反りが小さく温度サイクル性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 球状アルミナ、(B) 比表面積 $120 \sim 280 \text{ m}^2/\text{g}$ である超微粉シリカ、(C) シリコン化合物、(D) エポキシ樹脂、(E) フェノール樹脂硬化剤及び (F) 硬化促進剤を必須成分とし、前記超微粉シリカの配合量が、全樹脂組成物中の $0.2 \sim 0.8$ 重量%であり、前記シリコン化合物がポリオルガノシロキサンであり、全樹脂組成物中の $0.3 \sim 2.0$ 重量%であることを特徴とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 4 1]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 1 2 月 1 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号
氏 名	住友ベークライト株式会社